

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-186625

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
H 0 1 L 41/083

識別記号

F I  
H 0 1 L 41/08

S

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-355487  
(22) 出願日 平成9年(1997)12月24日

(71) 出願人 000005108  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地  
(72) 発明者 塩野 修  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(72) 発明者 田中 滋  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(72) 発明者 鈴木 秀夫  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(74) 代理人 弁理士 富田 和子

最終頁に続く

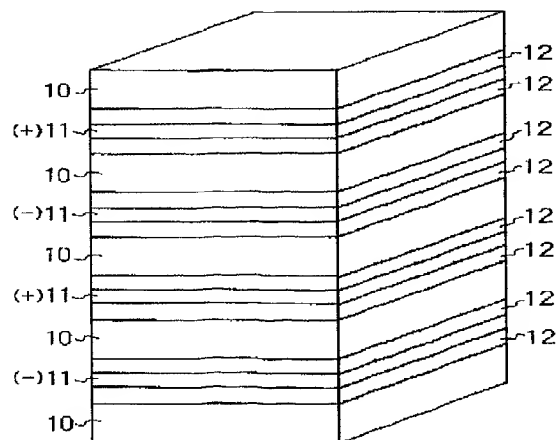
(54) 【発明の名称】 圧電素子

(57) 【要約】

【課題】 電極コストを増加させることなく、圧電素子の信頼性を向上させる。

【解決手段】 本圧電素子は、鉛系ペロブスカイト構造を有する圧電セラミックス(例えば、チタン酸鉛-ジルコン酸鉛等)で形成された圧電体層10と、銀パラジウム等で形成された内部電極層11とが交互に何層にも積み重ねられた積層構造を有している。但し、これら圧電体層10と内部電極層11との間には、それぞれ、圧電体層10よりも小さな圧電性を有する耐マイグレーションセラミックス(鉛を含有しない圧電セラミックス)で形成された耐マイグレーション層12を介在させてある。

図1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正電極層と負電極層との間に圧電体層を有する圧電素子であって、

前記2つの電極層の内の少なくとも一方の電極層と前記圧電体層との間に耐マイグレーション層が介在し、当該耐マイグレーション層は、前記圧電体層よりも小さな圧電性を有することを特徴とする圧電素子。

【請求項2】請求項1記載の圧電素子であって、前記圧電体層の外縁面の一部または全部を被覆した耐マイグレーション層を有し、

当該耐マイグレーション層は、前記圧電体層よりも小さな圧電性を有することを特徴とする圧電素子。

【請求項3】正電極層と負電極層との間に圧電体層を有する圧電素子であって、

前記圧電体層の外縁面の一部または全部を被覆した耐マイグレーション層を有し、

当該耐マイグレーション層は、前記圧電体層よりも小さな圧電性を有することを特徴とする圧電素子。

【請求項4】請求項1、2及び3の内の何れか1項記載の圧電素子であって、

前記耐マイグレーション層は、周期表第II族に属する金属元素の内の少なくとも1種類の金属元素を含有することを特徴とする圧電素子。

【請求項5】請求項4記載の圧電素子であって、前記圧電体層と前記耐マイグレーション層との間に、前記金属元素の濃度勾配を有する拡散層が介在することを特徴とする圧電素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電素子に係り、特に、絶縁破壊の発生防止に有効な素子構造に関する。

【0002】

【従来の技術】通常の圧電素子は、図10に示すように、圧電体層90と内部電極層91とが交互に何層にも積み重ねられた積層構造を有している。そして、内部電極層91は、交互に、左右の外部電極層93a、93bに並列接続されている。尚、内部電極層91の左右の側面上に交互に形成されている絶縁膜92a、92bは、各内部電極層91と、これに接続されるべきでないほうの外部電極層93a、93bとの間を絶縁するためのものである。

【0003】さて、このような積層型の圧電素子の内部電極層91及び外部電極層93a、93bには、通常、電気導性の良い銀含有量が多く、しかもコストが低い銀パラジウム合金が使用されている。ところが、そのことが原因で、高温、高湿雰囲気内での使用中に、正極側の内部電極層91から負極側の内部電極層91へと銀イオン(Ag+)が移動するマイグレーションが発生して、圧電体層90が絶縁破壊することがあった。

【0004】そこで、このようなマイグレーションの発

生防止を目的として、マイグレーションが発生しやすい内部電極層の露出部分だけを、化学的にも電気的にも安定な白金によって形成した特開平5-110157号公報記載の積層圧電アクチュエータが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来のアクチュエータは、使用中(特に、繰り返し高速駆動中)に内部電極層と圧電体層との間に発生する機械的応力によって、層間剥離を起こすことがあるという欠点がある。このような層間剥離が内部電極層の白金領域と圧電体層との間に発生した場合、剥離箇所から内部電極層の銀パラジウム領域が露出するため、内部電極層の白金部分が所期のバリア機能を果たし得なくなる。即ち、上記従来のアクチュエータの構造では、このような場合のマイグレーションの発生を防止することが困難である。また、このような層間剥離は、最悪の場合には、アクチュエータ自体が使用不能になる原因になり得る。

【0006】ところで、上記従来のアクチュエータは、高価な電極材料を使用することによって、マイグレーション発生防止を図っているが、製品の信頼性向上の要求が厳しくなる一方で、製造コストの増加も許されない現状においては、白金等の高価な貴金属材料の使用によって図ることは、必ずしも妥当な解決策とは言えない。

【0007】そこで、本発明は、より信頼性の高い圧電素子を提供することを目的とする。併せて、圧電素子の電極コストの削減を達成せんとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、正電極層と負電極層との間に圧電体層を有する圧電素子であって、前記2つの電極層の内の少なくとも一方の電極層と前記圧電体層との間に耐マイグレーション層が介在し、当該耐マイグレーション層は、前記圧電体層よりも小さな圧電性を有することを特徴とする圧電素子を提供する。

【0009】このような構造によれば、正電極層から負電極層への金属イオンの移動が耐マイグレーション層によって阻止されるため、白金等の高価な電極材料を使用しなくても、絶縁破壊の原因となるマイグレーションの発生を防止することできる。

【0010】また、この耐マイグレーション層は、圧電体層よりも小さな圧電性を有しているため、使用中に圧電体層と電極層との間に発生する機械的応力を緩和する。従って、層間剥離の発生を抑制することができる。

【0011】即ち、このような構造によれば、電極コストを増加させることなく、圧電素子の信頼性を向上させることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、添付の図面を参照しながら、本発明に係る実施の一形態について説明する。

【0013】最初に、本実施の形態に係る圧電素子の基

本構造について説明する。

【0014】本圧電素子は、図1に示すように、鉛系ペロブスカイト構造を有する圧電セラミックス(例えば、チタン酸鉛-ジルコン酸鉛( $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ )等)で形成された圧電体層10と、銀パラジウム( $\text{Ag/Pd}$ )等で形成された内部電極層11とが交互に何層にも積み重ねられた積層構造を有している。但し、これら圧電体層10と内部電極層11の間には、それぞれ、圧電体層10よりも小さな圧電性を有する耐マイグレーションセラミックス(鉛を含有しない圧電セラミックス)で形成された耐マイグレーション層12を介在させてある。尚、ここでいう「圧電体層10よりも小さな圧電性」とは、圧電体層10よりも印加電圧に対する歪が小さいことを意味している。

【0015】そして、従来技術の欄で説明した圧電素子(図10参照)と同様な接続構造によって、本圧電素子の内部電極層11も、交互に、左右の外部電極層に並列接続されている。

【0016】このような構造によれば、正極側の内部電極層11から負極側の内部電極層への金属イオン(銀イオン)の移動が耐マイグレーション層12によって阻止されるため、白金等の高価な電極材料を使用しなくても、絶縁破壊の原因となるマイグレーションの発生を防止することができる。また、この耐マイグレーション層12は、圧電体層10よりも小さな圧電性を有しており、使用中に内部電極層11と圧電体層10との間に発生する機械的応力の緩衝材としても機能するため、圧電素子の信頼性低下の要因となる層間剥離等の発生を防止することができる。即ち、本構造によれば、電極コストを増加させることなく、従来よりも、圧電素子の信頼性を向上させることができる。

【0017】そして、本構造により信頼性の向上が達成されることは、実験的にも立証されている。即ち、本圧電素子と従来の圧電素子(図10参照)とに対して、それぞれ、1000時間に渡る直流高電圧(約150VDC)の耐電圧試験を実行した結果、図2に示すように、従来の圧電素子の圧電体層の絶縁抵抗値には、マイグレーションの発生に起因すると見られる急激な低下が表れるのに対して、本圧電素子の圧電体層の絶縁抵抗値には、このような変化が表れないことが確認された。更に、耐圧試験後の光学顕微鏡による観察の結果、本圧電素子は、直流高電圧の連続印加に対しても、クラック、層間剥離等を起こすことなく十分に耐え得ることが確認された。

【0018】尚、本実施の形態では、圧電体層10と正負両極の内部電極層11との間に、それぞれ、耐マイグレーション層12を介在させているが、必ずしも、このようにする必要はない。例えば、図3に示すように、圧電体層12と少なくとも正負何れか一方の極の内部電極層11との間に耐マイグレーション層12を介在させる

だけでも、ほぼ同様な効果を得ることができる。

【0019】また、本実施の形態では、圧電体層10と正負両極の内部電極層11との間に、それぞれ、耐マイグレーション層12を一層ずつ介在させているが、材質の異なる2層以上の耐マイグレーション層12を介在させても構わない。

【0020】また、より確実にマイグレーションの発生防止を達成するためには、図4に示すように、圧電体層10の側面(例えば、四側面の内の二面以上)を耐マイグレーション層で被覆することによって、高温雰囲気や湿性雰囲気から圧電体層10を保護することを推奨する。尚、この場合、耐マイグレーション層12が設けられていない側面に外部電極層を形成することが望ましい。

【0021】また、図5に示すように、内部電極層11と圧電体層10の間には耐マイグレーション層を介在させず、圧電体層10の側面(例えば、四側面の内の二面以上)を耐マイグレーション層12で被覆するだけでも、高温雰囲気や湿性雰囲気から圧電体層10が保護されるため、マイグレーション発生防止には効果的である。尚、この効果を立証するため、この圧電素子及び従来の圧電素子(図10参照)の各20個に対して実行した耐電圧試験(150VDC)の結果を図6に示しておく。

【0022】次に、内部電極層11と圧電体層10と耐マイグレーション層12との積層構造を有する圧電素子(図1もしくは図3)の製造方法について説明する。但し、ここでは、圧電体層を形成するための圧電材料としてチタン酸鉛-ジルコン酸鉛を使用し、耐マイグレーション層を形成するための圧電材料として、チタン酸バリウムを使用することとする。

【0023】チタン酸鉛-ジルコン酸鉛を主成分とするセラミックス原料粉末と溶剤と適量の有機バインダー等とをボールミルで十分混合して、適当な粘度のスラリーを予め調整しておく。そして、ドクターブレード装置を用いて、このスラリーをシート状に成形してグリーンシートを作成し、図7(a)に示すように、このグリーンシートから適当な大きさの矩形片(以下、圧電シートと呼ぶ)を切り出しておく。或るいは、セラミックス原料粉末からバルク体(焼結体や結晶)を作成し、図7(b)に示すように、このバルク体から適当な厚さの圧電シートを切り出すようにしても構わない。

【0024】同様に、チタン酸バリウムを主成分とするセラミックス原料粉末からもグリーンシート若しくはバルク体を作成し、このグリーンシート若しくはバルク体から矩形片(以下、耐マイグレーション圧電シートと呼ぶ)を切り出しておく。

【0025】その後、各耐マイグレーション圧電シートの表面もしくは各圧電シートの表面に、銀パラジウム粉末を含むペースト(以下、銀パラジウムペーストと呼ぶ)をスクリーン印刷する。或るいは、スパッタリング等によって、各耐マイグレーション圧電シートの表面もしくは

は各圧電シートの表面に銀パラジウム薄膜を成膜するか、各耐マイグレーション圧電シートの表面もしくは各圧電シートの表面に薄板状や薄網状の銀パラジウム材を接着剤で接着するようにしても構わない。

【0026】その後、圧電シートと耐マイグレーション圧電シートとを交互に所定枚数だけ積み重ねることによって、積層体を形成する。但し、各圧電シートの両面等に銀パラジウム材を接着した場合には、このときにも接着剤が必要となる。

【0027】その後、この積層体を一体焼結する。これにより、積層構造を有する焼結体が形成される。

【0028】その後、この焼結体の圧電体層10の側面に、左右交互に、軟化点500℃～700℃程度のガラス粉末を含むペーストをスクリーン印刷した後、これを適当な温度で焼成することによって絶縁膜を形成する。或るいは、この焼結体の圧電体層10の側面に、左右交互に、軟化点500℃～700℃程度のガラス粉末を付着させた後、これを適当な温度で焼成するようにしても構わない。

【0029】その後、この焼結体の左右の側面に外部電極層を形成する。これにより、内部電極層11が一層おきに左右の外部電極層に並列接続され、図1に示した圧電素子が完成する。

【0030】尚、以上の製造方法は、あくまで一例であり、ここで利用している方法を他の方法によって代替することは一向に差しつかえない。例えば、耐マイグレーション材シートを用いる代わりに、圧電シートの片面若しくは両面に、チタン酸バリウム粉末を含むペーストをスクリーン印刷するか、ゾルゲル法、スパッタリング法等によってチタン酸バリウム粒子を成膜するようにしてもよい。或るいは、チタン酸バリウム粉末を分散させた溶液またはスラリー中に圧電体シートを浸漬させてから、それを乾燥または熱処理するようにしてもよい。図4、図5に示したように圧電体層10の側面を耐マイグレーション層12で被覆する場合には、耐マイグレーション材シートを用いるよりも、むしろ、これら代替方法の何れかを用いた方が、接着剤が不要となるという点で有利である。

【0031】ところで、圧電素子の信頼性をより一層高めるためには、圧電層を形成するための圧電材料として、 $ABO_3$ ペロブスカイト型の結晶構造を有する圧電材料、例えば、チタン酸鉛-ジルコン酸鉛等を使用し、耐マイグレーション層を形成するための圧電材料として、 $ABO_3$ のA元素と置換しやすいアルカリ土類(金属周期表第II族に属する金属元素)を含む圧電材料、特に、酸化バリウム( $BaO$ )、酸化カルシウム( $CaO$ )、酸化ストロンチウム( $SrO$ )等、圧電体層10の特性を悪化させにくい酸化物を使用することを推奨する。

【0032】これらの圧電材料を焼結前の段階で積層化すれば、その後の一体焼結の際に、 $ABO_3$ のA元素が

アルカリ土類金属と置換するため、図8に示すように、圧電体層10と耐マイグレーション層12との間に、圧電体層10側から耐マイグレーション層12側にかけてアルカリ土類金属の濃度が徐々に変化する拡散層13が形成される。尚、圧電シートの表面にアルカリ土類金属層を形成した後、これらの圧電シートを焼成してから銀パラジウム材と積層化しても、圧電体層10と耐マイグレーション層12との間には、同様な拡散層が形成される。

【0033】但し、実際には、図9に示したように、圧電体層10と拡散層13との間、及び、拡散層13と耐マイグレーション層12との間に明確な境界があるわけではない。従って、例えば酸化バリウムを使用した場合、圧電体層10と内部電極層12との間の組成成分は、圧電体層10側から内部電極層12側に向かって、 $PZT \rightarrow (Ba, Pb)ZT \rightarrow (Ba)ZT \rightarrow BaO$ というように徐々に変化する。

【0034】このように徐々に組成成分が変化する層は、その圧電率も徐々に変化するものであるため、使用時に発生する機械的応力の緩衝性に優れている。従って、層間剥離の発生率を更に抑制することが可能となる。

【0035】尚、このような拡散層の存在が有益であることは、図3、図5に示した圧電素子についても同様であることは言うまでもない。

【0036】

【発明の効果】本発明に係る構造によれば、電極コストを増加させることなく、圧電素子の信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の一形態に係る圧電素子の外観図である。

【図2】本発明の実施の一形態に係る圧電素子と従来の圧電素子とに対する耐電圧試験結果を示した図である。

【図3】本発明の実施の一形態に係る圧電素子の外観図である。

【図4】本発明の実施の一形態に係る圧電素子の外観図である。

【図5】本発明の実施の一形態に係る圧電素子の外観図である。

【図6】本発明の実施の一形態に係る圧電素子と従来の圧電素子とに対する耐電圧試験結果を示した図である。

【図7】本発明の実施の一形態に係る圧電素子の製造方法を説明するための図である。

【図8】本発明の実施の一形態に係る圧電素子の外観図である。

【図9】周期表第II族に属する金属元素の濃度勾配図である。

【図10】(a)は、従来の圧電素子の外観図であり、(b)は、そのA-A断面図である。

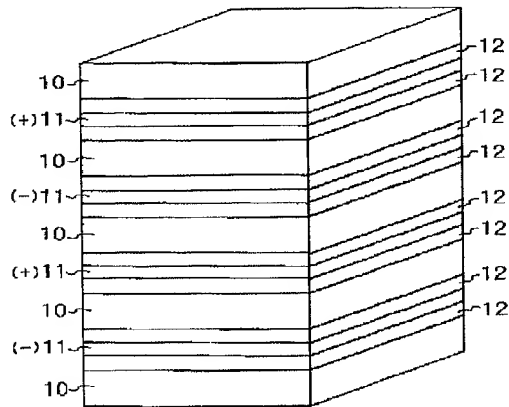
## 【符号の説明】

10…圧電体層  
11…内部電極層

12…耐マイグレーション層  
13…拡散層

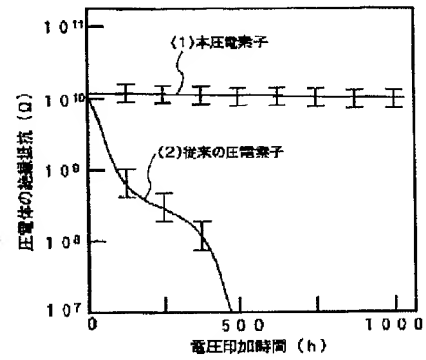
【図1】

図1



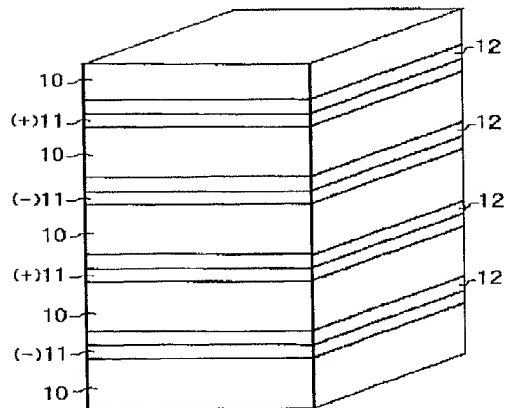
【図2】

図2



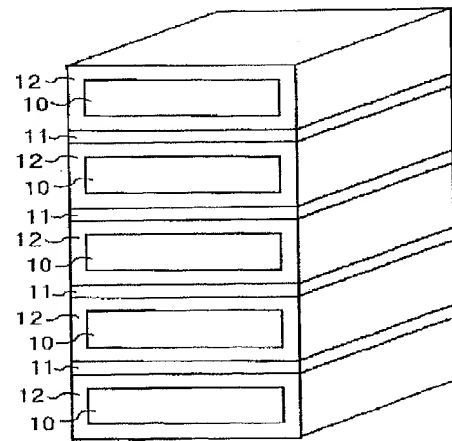
【図3】

図3

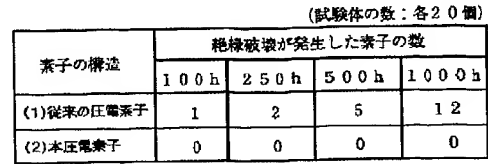


【図4】

図4



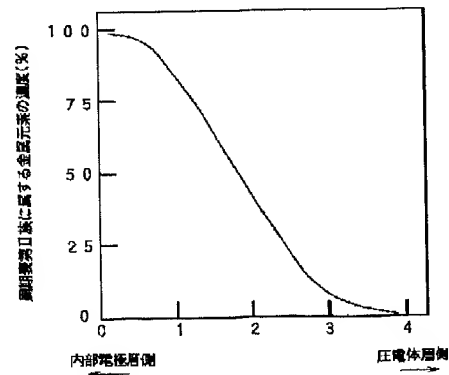
【図6】



(2)水圧電素子	縦横寸法	: 5mm×5mm
	積層数	: 10
	電極材料	: 銅パラジウム
	圧電材料	: チタン酸鉛—ジルコン酸鉛
	耐マイグレーション材料	: チタン酸バリウム
	圧電体層の厚さ	: 100~120μm
	内部電極層の厚さ	: 約2~5μm
	耐マイグレーション層の厚さ	: 約1~2μm

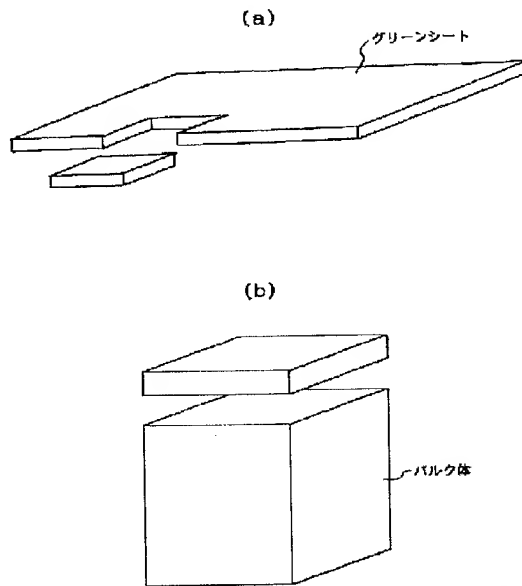
【図9】

9



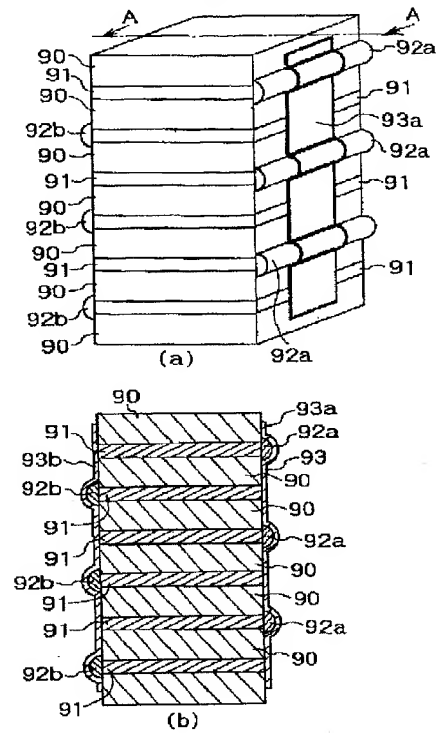
【図7】

図7



【図10】

図10



フロントページの続き

(72)発明者 綿引 誠次  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(72)発明者 林原 光男  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 宮田 素之  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(72)発明者 石田 富雄  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内